

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001941

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-036213
Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

17.2.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 3 日
Date of Application:

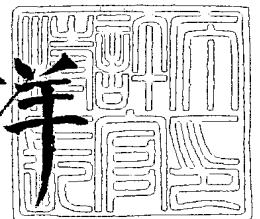
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 6 2 1 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 3 6 2 1 3]

出 願 人 ハリマ化成株式会社
Applicant(s): 株式会社デンソー

2 0 0 5 年 1 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P031847
【提出日】 平成16年 2月13日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01B 1/22
C08G 59/20
C09J163/00

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 丁目 9 番の 3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内
【氏名】 寺田 信人

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 丁目 9 番の 3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内
【氏名】 塩井 直人

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内
【氏名】 都外川 真志

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内
【氏名】 二宮 泰徳

【特許出願人】
【識別番号】 000233860
【氏名又は名称】 ハリマ化成株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000004260
【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】
【識別番号】 100123788
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】
【識別番号】 100106297
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】
【識別番号】 100106138
【弁理士】
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201087
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

導電性媒体として金属粉を、バインダー樹脂成分として一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物を含んでなる導電性接着剤であって、

前記金属粉は、銀粉、または、銀粉に他の金属粉を少量混合してなる混合金属粉であり

、
前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物は、
必須成分として、

(a) 少なくとも、多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物を主な成分とするエポキシ樹脂成分と、

(b) 硬化剤として、分子内に環構造を構成する酸無水物部を有する環状酸無水物とを

、
前記 (a) エポキシ樹脂成分のエポキシ当量当たり、前記 (b) 硬化剤の環状酸無水物を 0.7～1.1 当量の比率で含む液状の組成物であり、

前記金属粉とバインダー樹脂成分との含有比率（金属：樹脂の体積比）を、30：70～64：36 の範囲に選択し、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中に金属粉を分散してなる分散液である

ことを特徴とする導電性接着剤。

【請求項 2】

前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物は、

さらに、密着性付与剤として、カップリング剤を添加してなる

ことを特徴とする請求項 1 に記載の導電性接着剤。

【請求項 3】

前記 (a) エポキシ樹脂成分中の主な成分である多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物の一つとして、

少なくとも、ナフタレン骨格を含む二官能性エポキシ化合物を含む

ことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の導電性接着剤。

【請求項 4】

前記ナフタレン骨格を含む二官能性エポキシ化合物として、少なくとも、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテルを含む

ことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の導電性接着剤。

【請求項 5】

前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物は、

さらに、前記 (b) 硬化剤の環状酸無水物による熱硬化反応を促進する機能を有する (

c) 硬化促進剤を添加してなり、

該 (c) 硬化促進剤の添加量は、前記 (a) エポキシ樹脂成分に対して触媒量の範囲に選択されている

ことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の導電性接着剤。

【請求項 6】

前記 (b) 硬化剤の環状酸無水物は、

前記酸無水物部が構成する環構造は、5 員または 6 員環であり、

該酸無水物部が構成する環構造と縮合する、他の炭化水素環状骨格を有してなる環状酸無水物であり、

前記炭化水素環状骨格は、環上に 2 以上の鎖式炭化水素基置換を存在する、または架橋鎖を有する、総炭素数 8 以上の炭化水素環状骨格である

ことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の導電性接着剤。

【請求項 7】

前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物は、

前記 (a) エポキシ樹脂成分は、その主な成分である多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物の他に、その他の環構造を骨格に有する多官能性エポキシ化合物を含み

その配合比率は、前記多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物 1 0 0 質量部に対して、その他の環構造を骨格に有する多官能性エポキシ化合物は、5 ～ 5 0 質量部の範囲に選択されている

ことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の導電性接着剤。

【請求項 8】

前記カップリング剤として、シランカップリング剤を添加してなることを特徴とする請求項 2 ～ 7 のいずれか一項に記載の導電性接着剤。

【請求項 9】

前記金属粉は、銀粉、または、銀粉に他の金属粉を少量混合してなる混合金属粉であり、少なくとも、金属粉全体における銀粉の占める比率は、体積比率として、7 0 % 以上の範囲に選択する

ことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の導電性接着剤。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性接着剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属粉を導電性媒体に用い、そのバインダーとして、エポキシ系熱硬化性樹脂を利用するペースト状の導電性接着剤に関し、特に、ハンダ接合に代えて、電子部品の実装における導電性接合に利用可能な導電性接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器の組み立て、あるいは、電子部品の実装工程においては、回路配線と個々の電子部品との間における導電性接合を達成する手段として、広くハンダ接合が利用されている。近年、ハンダ材料として、鉛を含まない鉛フリー・ハンダの利用が図られ、スズを母材とする鉛フリー・ハンダにおいて、その熔融温度が180℃程度まで低下が達成されている。しかしながら、スズを母材とする鉛フリー・ハンダにおいて、その熔融温度は、従前のSn-Pb共晶ハンダと比較すると、なお、20℃以上高く、実装段階におけるハンダ接合・リフロー処理温度において、電子部品に対して、不要な熱的ダメージを及ぼすことが懸念されている。その観点から、ハンダ接合に代えて、電子部品の実装における導電性接合において、導電性接着剤をより広範囲に利用することが検討されている。

【0003】

加えて、接合する対象である電子部品の小型化・高密度化に伴い、接合部の面積も比例して減少し、この導電性接着剤を利用する接合部における接合特性においても、低い接触抵抗、ならびに、大きな接着強度が求められている。一方、クリーム・ハンダが利用される分野における代替利用に関しては、導電性接着剤自体は、その流動性を活用してマスク印刷による塗布も可能であり、例えば、加熱処理温度を180℃以下とする、基板回路上などへ、小型化された電子部品を表面実装する低温実装の用途には、最も有用な手段である。特に、ハンダ接合においては、良好な接合を達成する上では、ハンダ・フラックス剤の利用が必須であり、接合形成後、接合部に残留するハンダ・フラックス剤の洗浄・除去を行うことも必要となるが、導電性接着剤を利用する接合では、かかるフラックス剤の洗浄・除去は、勿論不要であり、その観点からも、高い密度で電子部品を表面実装する低温実装の用途には、最も有用な手段である。

【0004】

また、これら電子部品を実装した電子機器は、自動車に搭載されるものも多く、車載用電子機器、モジュールなどは、例えば、エンジンルームに近接する環境下において、長期間高温状態にされされる条件においても、十分な信頼性を確保する必要がある。この車載用電子機器、モジュールにおける電子部品の実装に、導電性接着剤を利用する導電性接合を利用する上では、少なくとも、150℃の高温環境下における長期にわたり、高い接合信頼性を示すことが必要となる。同じく、高温・高湿条件において、電子部品と基板回路との電気的接合部が曝された際、かかる環境から浸入する湿度（水分）の影響による接合界面における金属酸化物形成に起因する、接触抵抗の上昇、あるいは、接続強度の低下も、車載用電子機器、モジュールの長期信頼性を低下する要因である。例えば、ハンダ接合では、アンダー・フィル剤充填により水分の浸入を防止する処理を施す手法が利用されているが、それと同様に、かかる導電性接着剤を利用する導電性接合部においても、例えば、85℃、85%RHの条件など、高温・高湿条件に曝した際、かかる環境から浸入する湿度（水分）の影響による接合界面における金属酸化物形成に起因する、接触抵抗の上昇、あるいは、接続強度の低下を抑制でき、高い接合信頼性を示すことが望まれている。その他、車載用電子機器、モジュールは、それを搭載する自動車自体が、戸外に置かれるため、昼間、夜間における外気温度の変化、さらには、夏季、冬季間における外気温度の差に伴い、長期間にわたる周期的な温度変化に対しても、長期信頼性を有する必要がある。従って、車載用電子機器、モジュールにおいて、導電性接着剤を利用する導電性接合部を利用する際には、冷熱温度サイクル環境下においても、接触抵抗の上昇、あるいは、接

続強度の低下が抑制され、高い接合信頼性を示すことが望まれている。

【0005】

従来から、導電性接着剤を利用する導電性接合部を利用する際、そのバインダー樹脂成分として、吸水性を低減し、また、吸水に伴う接着強度の低下を抑制するとともに、その後、他のハンダ接合処理をおこなった際、この高温処理に付随して、バインダー樹脂部に微細なクラックが発生することも抑制された耐クラック性に優れた導電性接着剤の提案が既になされている。例えば、高い耐クラック性に加えて、前記のバインダー樹脂成分による吸水率、吸水に伴う接着強度の低下を抑えることを目的として、バインダー樹脂成分として、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物と、そのエポキシ化合物に対する潜在性硬化剤として、フェノール・ノボラック樹脂などのファノール系硬化剤、あるいは、ポリアミド、ポリアミン、ジシアンジアミドなどのアミド化合物、アミン化合物などのアミン系硬化剤を配合する一液性エポキシ樹脂を利用する導電性ペースト（導電性接着剤）が報告されている（特許文献1、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開平7-90238号公報

【特許文献2】特開平7-90239号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上に説明したように、導電性接着剤、特に、金属粉を導電性媒体に用い、そのバインダーとして、エポキシ系熱硬化性樹脂を利用するペースト状の導電性接着剤は、利用しているエポキシ系熱硬化性樹脂自体、高い接着強度を示す樹脂であり、その室温近傍での接合強度は、従来のSn-Pb共晶ハンダによる接合強度と比較すると、若干劣るものの、十分に実用水準に達しており、また、得られる導電性硬化物自体の体積固有抵抗率は、従来のSn-Pb共晶ハンダ自体の体積固有抵抗率よりも有意に高いが、得られる接合部の接触抵抗を考慮する限り、十分に実用水準に達しており、少なくとも、一旦接合した後、電子部品を再度取り外すリペア性が要求されない領域では、ハンダ接合に代わる導電性接合手段として利用可能である。その際、車載用電子機器、モジュールなどを対象とする、電子部品を基板回路上などへ表面実装する手段、あるいは、電子部品自体を作製する際における導電性接合形成手段として利用する上では、その接合特性は、上で説明したように、少なくとも150℃の高温環境下における長期信頼性、高温・高湿条件における長期信頼性、ならびに冷熱温度サイクル環境下における長期信頼性のいずれをも満足するものであることが必要となる。

【0007】

本発明は、前記の課題を解決するもので、本発明の目的は、車載用電子機器、モジュールなどを対象とする、電子部品を基板回路上などへ表面実装する手段、あるいは、電子部品自体を作製する際における導電性接合形成手段として利用可能な導電性接着剤、特に、少なくとも150℃の高温環境下における長期信頼性、高温・高湿条件における長期信頼性、ならびに冷熱温度サイクル環境下における長期信頼性に優れる、エポキシ系熱硬化性樹脂を利用するペースト状の導電性接着剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を進めたところ、導電性接着剤において、導電性媒体として利用する金属粉、例えば、銀粉に対するバインダー樹脂成分として、一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物を用いる構成とし、この一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物は、必須成分として、少なくとも、多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物を主な成分とするエポキシ樹脂成分と、その硬化剤として、分子内に環構造を構成する酸無水物部を有する環状酸無水物を用いると、得られる導電性硬化物において、バインダー樹脂となるエポキシ系熱硬化性樹脂自体のガラス転移点は140℃以上とでき、加えて、高温・高湿環境下においても、接合する金属面と導電性硬化物との接合界面への水分の浸入、ならびに該バインダー樹脂自体の吸水の双方ともに極めて低い水準に抑制

でき、結果として、少なくとも 150℃の高温環境下における長期信頼性、高温・高湿条件における長期信頼性が優れた導電性接合が形成可能であることを見出した。その際、エポキシ樹脂成分のエポキシ当量当たり、硬化剤の環状酸無水物を 1 当量近傍の範囲の比率で含む液状の組成物とし、必要に応じて、シランカップリング剤などの密着性付与剤をも添加すると、前記高温環境下、高温・高湿条件下における優れた接着特性に加えて、冷熱温度サイクル環境下における長期信頼性もさらに優れる、金属面と導電性硬化物との接合特性が容易に得られることをも確認した。本発明者らは、これら一連の知見に基づき、本発明を完成するに到った。

【0009】

すなわち、本発明にかかる導電性接着剤は、
導電性媒体として金属粉を、バインダー樹脂成分として一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物を含んでなる導電性接着剤であって、
前記金属粉は、銀粉、または、銀粉に他の金属粉を少量混合してなる混合金属粉であり、
前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物は、
必須成分として、

(a) 少なくとも、多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物を主な成分とするエポキシ樹脂成分と、

(b) 硬化剤として、分子内に環構造を構成する酸無水物部を有する環状酸無水物とを

前記 (a) エポキシ樹脂成分のエポキシ当量当たり、前記 (b) 硬化剤の環状酸無水物を 0.7～1.1 当量の比率で含む液状の組成物であり、

前記金属粉とバインダー樹脂成分との含有比率（金属：樹脂の体積比）を、30：70～64：36の範囲に選択し、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中に金属粉を分散してなる分散液である

ことを特徴とする導電性接着剤である。その際、必要に応じて、

前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中に、

さらに、密着性付与剤として、カップリング剤を添加することができる。例えば、前記カップリング剤として、シランカップリング剤を添加することができ、一般に好適である。

【0010】

本発明にかかる導電性接着剤では、

前記 (a) エポキシ樹脂成分中の主な成分である多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物の一つとして、

少なくとも、ナフタレン骨格を含む二官能性エポキシ化合物を含むことが好ましい。例えば、前記ナフタレン骨格を含む二官能性エポキシ化合物として、少なくとも、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテルを含む組成を選択するとより好ましい。

【0011】

さらには、本発明にかかる導電性接着剤においては、

前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中に、

さらに、前記 (b) 硬化剤の環状酸無水物による熱硬化反応を促進する機能を有する (c) 硬化促進剤を添加し、

該 (c) 硬化促進剤の添加量は、前記 (a) エポキシ樹脂成分に対して触媒量の範囲に選択すると、好ましいものとなる。

【0012】

一方、前記 (b) 硬化剤の環状酸無水物として、

前記酸無水物部が構成する環構造は、5員または6員環であり、

該酸無水物部が構成する環構造と縮合する、他の炭化水素環状骨格を有してなる環状酸無水物であり、

前記炭化水素環状骨格は、環上に2以上の鎖式炭化水素基置換を存在する、または架橋

鎖を有する、総炭素数 8 以上の炭化水素環状骨格である環状酸無水物を利用することが望ましい。

【0013】

なお、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物は、

前記 (a) エポキシ樹脂成分は、その主な成分である多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物の他に、その他の環構造を骨格に有する多官能性エポキシ化合物を含み

、その配合比率は、前記多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物 100 質量部に対して、その他の環構造を骨格に有する多官能性エポキシ化合物は、5～50 質量部の範囲に選択されている組成とすることもできる。

【0014】

なお、前記金属粉は、銀粉、または、銀粉に他の金属粉を少量混合してなる混合金属粉であり、少なくとも、金属粉全体における銀粉の占める比率は、体積比率として、70%以上の範囲に選択することが望ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明にかかる導電性接着剤では、バインダー樹脂として利用する一液性エポキシ系熱硬化性樹脂は、硬化剤として、環状の酸無水物を用い、エポキシ樹脂成分中、ナフタレン骨格を有する二官能性エポキシ化合物、アントラセン骨格を有する二官能性または三官能性エポキシ化合物などの、多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物を主な成分とすることに伴い、180℃を超えない硬化温度において、該導電性接着剤による接合形成が達成できる。また、得られる導電性硬化物において、用いているバインダー樹脂硬化物自体は、少なくとも、140℃以上のガラス転移点を示すものとなり、例えば、150℃の高温環境下に長期間曝された後も、金属面と導電性硬化物との間と接着強度の低下は僅かなものとできる。また、得られる導電性硬化物自体の高温・高湿環境下における吸水性は極めて低く、金属面との接着強度にも優れており、従って、金属面と導電性硬化物との界面への水分の浸入も抑制されるため、金属面、例えば、金属表面に施されているスズ／ニッケルメッキ層と接触している銀粉などの間における接触電位差に起因する、浸入した水分による金属スズの酸化等、界面における酸化物層の形成が抑制され、金属面と導電性硬化物との界面での、接触抵抗の上昇、ならびに微視的な界面剥離、接着強度の低下も効果的に抑制される。

【0016】

すなわち、本発明にかかる導電性接着剤を利用して作製される導電性接合部は、少なくとも150℃の高温環境下における長期信頼性、高温・高湿条件における長期信頼性に優れたものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に、本発明にかかる導電性接着剤について、より詳しく説明する。

【0018】

本発明にかかる導電性接着剤は、導電性媒体として金属粉を、バインダー樹脂成分として利用する、一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中に均一に分散している分散液型の導電性接着剤とする。その際、導電性媒体として利用する、金属粉相互間の電気伝導経路自体は、エポキシ系熱硬化型樹脂によって金属粉が互いにバインドされ、緻密な物理的な接触を形成することで構成されている。従って、加熱硬化した際に得られる導電性硬化物自体の導電性は、金属粉間に形成される緻密な物理的に接触点の密度、ならびに、その接触面積に主に依存する。すなわち、金属粉相互を圧接する際、その接触面積が広がる、延伸性に富む金属を用いることが望ましい。また、その金属粉自体も高い導電性を示す金属で構成されることが望ましい。そのため、本発明においては、導電性媒体として利用する金属粉として、銀粉、または、銀粉に他の金属粉を少量混合してなる混合金属粉を用いている。なお、主体の銀粉と併用される、少量の他の金属粉も、延伸性に富む金属であるこ

とが好ましく、例えば、銅粉、亜鉛粉などが、好適に併用される金属粉に利用できる。なお、銀粉に他の金属粉を少量混合してなる混合金属粉を用いる場合には、その混合金属粉全体における、銀粉の占める比率は、体積比率として、好ましくは、70%以上の範囲、より好ましくは、90%以上の範囲となるように選択することが望ましい。

【0019】

金属粉の形状は、球形形状でもよいが、フレーク形状のものと、球形形状のものを併用することができる。例えば、フレーク形状のものと、球形形状のものを併用する際には、フレーク形状の金属粉相互の隙間を、球形形状の金属粉が埋め込む配向も可能であり、両者のサイズの組み合わせによっては、より好ましいものとなる。また、球形形状の金属粉を用いる際にも、その粒子径範囲が異なる二種のものを併用すると、大きな粒子径の金属粉の隙間を、小さな粒子径の金属粉が埋め込む配向も可能であり、両者のサイズの組み合わせによっては、より好ましいものとなる。

【0020】

用いる金属粉の粒子径は、導電性接着剤を塗布した際、その塗布膜の厚さに応じて、均一な塗布膜膜厚を達成できる範囲に適宜選択する。例えば、目標とする塗布膜膜厚を基準として、用いる金属粉の粒子径は、少なくとも、 $1/4 \sim 1/100$ の範囲、好ましくは、 $1/6 \sim 1/40$ の範囲に選択する。なお、フレーク形状のものと、球形形状のものを併用する際、あるいは、粒子径範囲が異なる二種の球形形状のものを併用する際には、その大きなサイズを有する金属粉が、前記の粒子径範囲を有するように選択することが好ましい。

【0021】

また、得られる導電性硬化物において、含まれる金属粉が緻密に積層される形態において、その金属粉間の隙間をバインダー樹脂が充填する状態を達成する必要がある。従って、前記金属粉とバインダー樹脂成分との含有比率（金属：樹脂の体積比）は、少なくとも、30：70～64：36の範囲、好ましくは、34：66～55：45の範囲に選択する。対応して、例えば、銀粉を利用する際には、導電性接着剤中における前記金属粉の配合率は、80質量%～95質量%の範囲、好ましくは、85質量%～93質量%の範囲に選択する。同様に、混合金属粉を用いる際にも、前記の配合率範囲内に配合率を選択することが好ましい。

【0022】

一方、本発明にかかる導電性接着剤は、接合を形成する金属面の一方の表面に所定の膜厚で塗布した上で、その上面に他の金属面を配置し、金属面と導電性接着剤中に分散されている金属粉との間に緻密な接触が達成できるように圧接処理を施した上で、加熱処理を施し、含まれる一液性エポキシ系熱硬化性樹脂の硬化を行う。その際、金属面と得られる導電性硬化物層との接着、ならびに、含まれる金属粉相互のバインドは、形成されるエポキシ系熱硬化性樹脂硬化物によってなされる。従って、必要に応じて、本発明にかかる導電性接着剤に利用する一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中には、樹脂と金属面、あるいは、樹脂と金属粉表面との密着性の向上を目的とする、密着性付与剤を添加することができる。例えば、かかる密着性付与剤としては、種々のカップリング剤、特に、シランカップリング剤が好適に利用できる。エポキシ系熱硬化性樹脂に対しては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランや、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなど、前記エポキシ系熱硬化性樹脂の熱硬化と同時に、金属表面への処理が実施できるものが好適に利用できる。なお、密着性付与剤の添加量は、それにより処理すべき金属表面積に応じて、適宜選択すべきものであるが、導電性接着剤中に、例えば、前記シランカップリング剤であれば、例えば、目標とする塗布膜膜厚が、 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲である際、添加比率を0.02質量%～0.4質量%の範囲、好ましくは、0.02質量%～0.3質量%の範囲に選択することが望ましい。

【0023】

本発明にかかる導電性接着剤は、接合を形成する際、予め一方の金属面の表面に所定の膜厚で塗布して使用される。従って、塗布した際、その塗布膜膜厚を維持する上では、導

電性接着剤自体の粘度を、所定の粘度範囲に調整することが必要である。例えば、その目標とする塗布膜厚が、 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲である際、塗布手法として、メタルマスクを利用する印刷法、デス Pens 塗布法を利用することが可能であり、それぞれの塗布法に適する粘度範囲に調整する。例えば、メタルマスクを利用する印刷法では、粘度を、 $30\sim 500\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲に、好ましくは、 $40\sim 200\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲に選択し、あるいは、デス Pens 塗布法には、粘度を、 $2\sim 70\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲に、好ましくは、 $5\sim 30\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲に選択することが望ましい。

【0024】

本発明にかかる導電性接着剤では、一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中に金属粉が高い密度で分散するペースト形状とされるため、前記金属粉とバインダー樹脂成分との体積比率を上記の範囲に選択する範囲で、利用している一液性エポキシ系熱硬化性樹脂自体の粘度、また、用いる金属粉の粒子径に応じて、適正な粘度範囲に調整するため、適量の溶剤を添加することも可能である。かかる粘度調整用の溶剤は、利用する一液性エポキシ系熱硬化性樹脂の成分と均一に混合するものが一般に利用され、加えて、塗布後、加熱処理を行う間に、容易には蒸散することが無い、高沸点の溶剤を用いることが好ましい。本発明において利用される、一液性エポキシ系熱硬化性樹脂は、(a) エポキシ樹脂成分中の主な成分として、多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物、ならびに (b) 硬化剤の環状酸無水物を用いるので、例えば、ブチルカルビトールアセテート（ジエチレングルコールモノブチルエーテルの酢酸モノエステル；沸点 245°C ）などの、高沸点のエステル類などが好適に利用できる。

【0025】

本発明にかかる導電性接着剤では、一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中に必須成分として配合される (a) 少なくとも、多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物を主な成分とするエポキシ樹脂成分と、(b) 硬化剤として、分子内に環構造を構成する酸無水物部を有する環状酸無水物との配合比率は、前記 (a) エポキシ樹脂成分のエポキシ当量当たり、前記 (b) 硬化剤の環状酸無水物を $0.7\sim 1.1$ 当量の比率範囲、より好ましくは、 $0.8\sim 0.95$ 当量の比率範囲に選択する。従って、得られるエポキシ系熱硬化性樹脂硬化物中には、未反応の環状酸無水物の残留量は、極僅かなものとできる。また、前記の熱硬化反応の進行を促進する目的で、(b) 硬化剤の環状酸無水物によるエポキシ化合物との重合反応を促進する機能を有する硬化促進剤をさらに添加することが望ましい。硬化促進剤の添加量は、前記 (a) エポキシ樹脂成分に対して触媒量の範囲に選択される。本発明において利用される硬化促進剤は、熱硬化後、得られる導電性硬化物中にそのまま含まれるものとなり、例えば、イミダゾール系硬化促進剤が好適に利用できる。本発明における熱硬化条件は、加熱温度は、 $130^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ の範囲に選択するので、かかる温度範囲において、(b) 硬化剤の環状酸無水物と好適に併用可能なイミダゾール系硬化促進剤として、 $2\text{E}4\text{MZ}-\text{CN}$ （四国化成製；1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、分子量 163 ）、 $\text{C}_{11}-\text{Z}-\text{CN}$ （四国化成製；1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、融点約 50°C 、分子量 275 ）などを挙げることができる。なお、硬化促進剤の添加量は、例えば、前記イミダゾール系硬化促進剤を用いる際には、(a) エポキシ樹脂成分のエポキシ当量当たり、前記イミダゾール系硬化促進剤分子を、 $0.012\sim 0.047$ モル量の範囲、好ましくは、 $0.016\sim 0.035$ モル量の範囲に選択することが望ましい。

【0026】

本発明にかかる導電性接着剤では、一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中に必須成分として配合される (a) エポキシ樹脂成分は、少なくとも、多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物を主な成分とする。この主成分の多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物以外の、他のエポキシ化合物を少量配合することができるが、(b) 硬化剤として、環状酸無水物と反応させるため、併用される他のエポキシ化合物も、少なくとも、二官能性またはそれ以上の多官能性のエポキシ化合物を利用することが望ましい。すなわち、併用される他のエポキシ化合物も、その骨格中に環構造を有する多官能性エポ

キシ化合物を用いることが好ましい。例えば、環構造を骨格中に有する多官能性エポキシ化合物として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、例えば、エピコート828EL（JER社製；エポキシ当量187）、あるいは、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、例えば、エピクロンHP-7200（JER社製；エポキシ当量247）などを一例として示すことができる。

【0027】

(a) エポキシ樹脂成分中において、主成分である多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物と、併用されるその他の二官能性またはそれ以上の多官能性のエポキシ化合物との比率は、前記多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物100質量部に対して、その他の環構造を骨格に有する多官能性エポキシ化合物は、5～50質量部の範囲、より好ましくは、7～40質量部の範囲に選択することが望ましい。また、分子数比で示す場合には、前記多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物：その他の環構造を骨格に有する多官能性エポキシ化合物のモル比率は、97：3～65：35の範囲、好ましくは、95：5～70：30の範囲に選択することが望ましい。

【0028】

(a) エポキシ樹脂成分中において、主成分である多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物としては、その多環式芳香環が、2環ないし3環の範囲のものを利用することが好ましい。例えば、多環式芳香環として、縮合環式のものとしては、ナフタレン環ないしはアントラセン環のものが好ましく、複数存在しているエポキシ基は、該縮合環のそれぞれに存在することが望ましい。すなわち、前記ナフタレン骨格を含む二官能性エポキシ化合物として、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、例えば、1,6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、また、前記アントラセン骨格を含む二官能性エポキシ化合物として、ジヒドロキシアントラレンジグリシジルエーテル、前記アントラセン骨格を含む三官能性エポキシ化合物として、トリヒドロキシアントラセントリグリシジルエーテル、例えば、1,2,10-トリヒドロキシアントラセントリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。主成分である多環式芳香環骨格を有する多官能性エポキシ化合物として、複数種を用いることもできるが、少なくとも、ナフタレン骨格を含む二官能性エポキシ化合物を含むことが好ましい。例えば、前記ナフタレン骨格を含む二官能性エポキシ化合物として、少なくとも、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテルを含む組成を選択するとより好ましい。

【0029】

(a) エポキシ樹脂成分中において、二官能性エポキシ化合物がその大半を占める構成とすることが好ましく、その際、部分的に配合される、三官能性エポキシ化合物以上の多官能性エポキシ化合物は、得られる樹脂鎖間に架橋部を設ける、分岐鎖を形成する上で利用されるが、架橋部や分岐鎖が過度に導入されることが望ましくない。従って、二官能性エポキシ化合物：三官能性エポキシ化合物以上の多官能性エポキシ化合物の比率は、分子数比率で、100：0～65：35の範囲、好ましくは、100：0～70：30の範囲に選択することが望ましい。

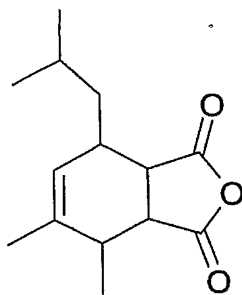
【0030】

エポキシ基を開環させ、エステル結合を介して、樹脂重合物を形成する(b)硬化剤として利用される、分子内に環構造を構成する酸無水物部を有する環状酸無水物は、前記酸無水物部が構成する環構造は、5員または6員環であることが好ましい。また、該酸無水物部が構成する環構造と縮合する、他の炭化水素環状骨格を有してなる環状酸無水物を利用することがより好ましい。かかる硬化剤として好適に利用可能な、該酸無水物部が構成する環構造と縮合する、他の炭化水素環状骨格を有してなる環状酸無水物の一例として、テルペン変性無水マレイン酸、例えば、エピキュアーYH307（JER社製；分子量235）、エピキュアーYH306（JER社製；分子量234）、水添ナジック酸無水物、例えば、リカシッドHNA-100（新日本理化社製；分子量184）を挙げることができる。

【0031】

【化1】

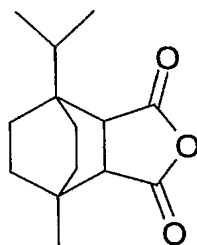
エピキュアーYH-306:



【0032】

【化2】

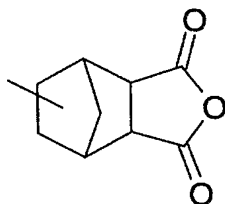
エピキュアーYH-307:



【0033】

【化3】

リカシッドHNA-100:



これらの例示する環状酸無水物のように、該酸無水物部が構成する環構造と縮合する、他の炭化水素環状骨格の構造は、環上に2以上の鎖式炭化水素基が置換しており、かかる環状骨格部分が嵩高いものとなっている、あるいは、環上に架橋鎖を有する多環構造のため、全体として、環状骨格部分が嵩高いものとなっていることがより好ましい。その際、通常、この炭化水素環状骨格の構造を構成する総炭素数は、環状に置換している鎖式炭化水素基を含め、8以上とすることが好ましい。但し、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物中に、均一の溶解させる形態とする必要があり、室温近傍において、液体となることが望ましく、前記炭化水素環状骨格の構造を構成する総炭素数は、18を超えない範囲に選択し、融点が過度に高くない範囲とすることがより望ましい。かかる嵩高い炭化水素環状骨格の構造を含むことで、酸無水物自体の吸水性も抑制されたものとなり、また、形成される熱硬化性樹脂硬化物における吸水性も抑制されたものとなる。

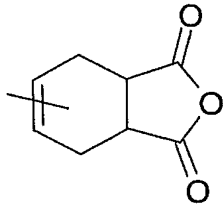
【0034】

その他、Me-THPA（メチルテトラヒドロ無水フタル酸、分子量170；リカシッドMT-500、新日本理化社製）、比較例2では、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、分子量164；リカシッドMT-700、新日本理化社製）を利用することも可能である。

【0035】

【化4】

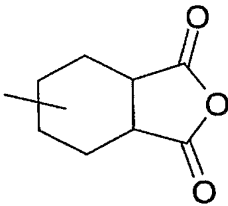
Me-THPA (リカシッドMT-500) :



【0036】

【化5】

Me-HHPA (リカシッドMT-700) :



なお、本発明においては、エポキシ化合物のエポキシ基を開環させ、エステル結合を介して、樹脂重合物を形成する (b) 硬化剤は、環状酸無水物の形態でかかる開環反応を行うことが好ましく、本発明にかかる導電性接着剤を作製した後、室温近傍、通常の湿度下で保存する間に、大気中に含まれる水分を多く吸収して、吸収された水分と一部によって、該環状酸無水物の一部が加水分解され、対応するジカルボン酸へと変異する比率が相対的に高いものは、一般に、望ましくない。熱硬化条件の加熱温度では、対応するジカルボン酸も、エポキシ基を開環させ、エステル結合を介して、樹脂重合物を形成するものの、その際、部分的にエステル結合形成に際して、水分子の離脱がなされる。そのため、吸収される水分量が多く、該環状酸無水物の一部が加水分解され、対応するジカルボン酸へと変異する比率が相対的に高いと、この対応するジカルボン酸自体、あるいは、離脱した水分子、吸収されている水分は、(b) 硬化剤の環状酸無水物が、エポキシ化合物のエポキシ基を開環させ、エステル結合を介して、樹脂重合物を形成する際、その重合鎖を終端する機能をも示し、所望の樹脂重合物の鎖長延長がなされないものとなる。あるいは、離脱した水分子、吸収されている水分が、形成された導電性硬化物中に残留すると、同じく残存した未反応のジカルボン酸の共存下、85℃程度に加熱した状況では、該導電性硬化物と金属面との接合界面において、金属面の酸化を引き起こす原因ともなる。これらの観点から、(b) 硬化剤の環状酸無水物自体、例えば、20℃、湿度60%RHの環境下に5日間放置した際、この環状酸無水物中に吸収される水分量(吸水率)は、環状酸無水物100質量部当たり、0.4質量部以下の範囲、好ましくは、0.35質量部以下の範囲であることが好ましい。あるいは、環状酸無水物中に吸収される水分量(吸水率)は、環状酸無水物1モル当たり、水分子として、0.052モル以下、好ましくは、0.046モル以下の範囲であることが好ましい。

【0037】

本発明にかかる導電性接着剤では、上記の組成を有する一液性エポキシ系熱硬化性樹脂組成物をバインダー樹脂成分として利用することに伴い、得られるエポキシ系熱硬化性樹脂硬化物は、その鎖中に多環式芳香環骨格を有するものとなり、ガラス転移点は、少なくとも140℃以上、多くは、150℃以上に達する。バインダー樹脂自体の弾性率の向上に加えて、得られる導電性硬化物は、良好な導電性、低い接触抵抗を与える範囲に金属粉とバインダー樹脂の体積比率の適正化が図られており、同時に、この含有比率においては、導電性硬化物全体として、例えば、冷熱温度サイクルを荷した際、接着強度の経時的な劣化の抑制が達成される。

【0038】

接合界面において、導電性硬化物中の金属粉と機械的に接触される金属面との間において、例えば、金属面が、ハンダ接合に適合する、スズ／ニッケルメッキなどのSnやSn合金層で被覆されている場合、一般的に、150℃に長時間保持する間に、金属粉の銀粉とSnやSn合金との接触界面での局所アロイ化が生じる。本発明にかかる導電性接着剤は、この現象自体の抑制を行う作用は持たないが、金属面とバインダー樹脂とが接触する界面では、SnやSn合金層表面に対する密着性付与剤の作用をも利用して、樹脂と金属面との高い密着性が達成され、全体的な接着強度低下の防止がなされる。高温・高湿環境下では、得られるエポキシ系熱硬化性樹脂硬化物は、その鎖中に多環式芳香環骨格を有するもので、それ自体の吸湿性は極めて小さく、また、金属面とバインダー樹脂とが接触する界面に負荷される、熱膨張率の差違に起因する歪み応力による、エッジ端部の剥離も抑制されており、この界面への水分浸入の防止が効果的に抑制されている。従って、高温・高湿環境下、金属面と導電性硬化物層との接合界面に浸入する水分に起因する、金属面表面に設けるスズ／ニッケルメッキ層と銀粉などの金属粉との接触界面における、両金属間の接触電位差で促進されるスズの酸化も効果的に防止され、接触界面に生成するスズ酸化物層が原因となる、接触抵抗の上昇、ならびに、接着強度の低下も効果的に防止される。

【実施例】

【0039】

以下に、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、これら実施例は、本発明における最良の実施形態の一例ではあるものの、本発明は、かかる具体例により限定されるものではない。

【0040】

なお、下記する実施例、ならびに比較例として記載されるペースト状の導電性接着剤（導電性ペースト）の特性・性能の評価のため、各評価項目について、下記する手順・条件によって測定をおこなった。

I. ペースト状の導電性接着剤に利用する、エポキシ系熱硬化性樹脂自体の樹脂特性「ガラス転移温度（T_g）」

エポキシ系熱硬化性樹脂自体について、硬化条件：150℃、60分間によって、樹脂硬化物を作製する。得られる樹脂硬化物について、DSC（Differential Scanning Calorimeter）を用いて、昇温速度 10℃/分の条件で、ガラス転移温度（T_g）を測定する。

「酸無水物吸水率」

エポキシ系熱硬化性樹脂自体に配合される、硬化剤として利用される酸無水物自体について、その吸水率を測定する。口径50mm（直径）のビーカー中に、対象酸無水物30gを入れ、20℃、60%RHの恒温・恒湿環境下に5日間放置し、全体の質量増加量を測定し、その間の該酸無水物に吸収された水分量（吸湿量）とする。当初の酸無水物質量に対する、吸収された水分量（吸湿量）の比率を、酸無水物吸水率とする。

「樹脂硬化物吸水率」

硬化条件：150℃、60分で、エポキシ系熱硬化性樹脂を硬化させ、直径20mm、厚さ2mmの円板形状の樹脂硬化物成形体を作製する。該樹脂硬化物成形体を、恒温・恒湿条件：85℃、85%RH下、300時間放置処理を施し、その前後における全体質量を測定し、前記処理に伴う質量増加量を、樹脂硬化物に吸収された水分によるものと見做し、放置処理前の全体質量に対する質量増加量の比率を、樹脂硬化物吸水率とする。

II. 導電性接着剤（導電性ペースト）の特性

「粘度」

調製された導電性接着剤（導電性ペースト）について、そのペースト粘度を、スパイラル型粘度計を用いて、25℃、10rpmの条件で測定する。

「体積抵抗率」

対象の導電性接着剤（導電性ペースト）を、ガラス板上に、幅 1 cm、長さ 5 cm、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ で塗布し、硬化条件：150℃、60 分間において、導電性硬化物を作製する。得られる薄膜状の導電性硬化物について、平均膜厚を評価した後、4 端子法によって抵抗値を測定し、幅 1 cm、長さ 5 cm、前記平均膜厚を有する均一導電体と仮定し、体積抵抗率（体積固有抵抗率）を算定する。

「接触抵抗」

銀メッキを施したセラミック基板上に導電性接着剤（導電性ペースト）を、幅 0.9 mm、長さ 1.5 mm、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、メタルマスクを利用して印刷塗布する。導電性ペースト塗布膜上に、ニッケル／スズメッキ 3216 チップコンデンサー（電極サイズ：幅 0.6 mm、長さ 1.5 mm）を載せ、硬化条件：150℃、60 分間において導電性接着剤を硬化させ、導電性硬化物による接合部を形成する。

【0041】

接合部形成後、セラミック基板上の銀メッキ膜と、チップコンデンサーのニッケル／スズメッキ電極層との間の抵抗値を 4 端子法によって測定する。

【0042】

なお、複数個の試料について、測定された抵抗値の平均値と標準分散 σ を算定し、平均値から 2σ を超えて偏移する試料を「異常品」として除き、 2σ 以内の「正常品」の結果、以下の評価に用いる。接合部形成直後の「接触抵抗」は、前記「正常品」における測定値平均とする。

「接着強度」

銀メッキを施したセラミック基板上に導電性接着剤（導電性ペースト）を、幅 0.9 mm、長さ 1.5 mm、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、メタルマスクを利用して印刷塗布する。導電性ペースト塗布膜上に、ニッケル／スズメッキ 3216 チップコンデンサー（電極サイズ：幅 0.6 mm、長さ 1.5 mm）を載せ、硬化条件：150℃、60 分間において導電性接着剤を硬化させ、導電性硬化物による接合部を形成する。なお、基板上的銀メッキ層と、チップコンデンサー両極のメッキ電極との間で接合がなされている。

【0043】

接合部形成後、チップコンデンサーに対して、六角ナット（M2 タイプ）を接着剤により接着固定する。セラミック基板を固定し、この六角ナット（M2 タイプ）部を 10 mm / 分で引っ張り、セラミック基板上の銀メッキ膜と、チップコンデンサーのニッケル／スズメッキ電極層との間の接合部の引っ張り強度を測定する。

【0044】

なお、複数個の試料について、引っ張り強度測定値の平均値と標準分散 σ を算定し、平均値から 2σ を超えて偏移する試料を「異常品」として除き、 2σ 以内の「正常品」の結果、以下の評価に用いる。接合部形成直後の「接着強度」は、前記「正常品」における測定値平均とする。

「150℃放置試験」

銀メッキを施したセラミック基板上に導電性接着剤（導電性ペースト）を、幅 0.9 mm、長さ 1.5 mm、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、メタルマスクを利用して印刷塗布する。導電性ペースト塗布膜上に、ニッケル／スズメッキ 3216 チップコンデンサー（電極サイズ：幅 0.6 mm、長さ 1.5 mm）を載せ、硬化条件：150℃、60 分間において導電性接着剤を硬化させ、導電性硬化物による接合部を形成する。

【0045】

接合部形成後、一旦室温において、接合部形成直後の「接触抵抗」を測定し、「異常品」を除き、「正常品」を選別する。

【0046】

選別される「正常品」について、150℃（1%RH以下）、1000時間放置した後、セラミック基板上の銀メッキ膜と、チップコンデンサーのニッケル／スズメッキ電極層との間の抵抗値（接触抵抗）、ならびに接合部の引っ張り強度（接着強度）を測定する。

【0047】

なお、複数個の試料について、測定された抵抗値の平均値を算定し、「150℃放置試験」後の接触抵抗、接着強度の評価値とする。

「85℃85%RH放置試験」

銀メッキを施したセラミック基板上に導電性接着剤（導電性ペースト）を、幅0.9mm、長さ1.5mm、厚さ100μm、メタルマスクを利用して印刷塗布する。導電性ペースト塗布膜上に、ニッケル／スズメッキ3216チップコンデンサー（電極サイズ：幅0.6mm、長さ0.9mm）を載せ、硬化条件：150℃、60分間において導電性接着剤を硬化させ、導電性硬化物による接合部を形成する。

【0048】

接合部形成後、一旦室温において、接合部形成直後の「接触抵抗」を測定し、「異常品」を除き、「正常品」を選別する。

【0049】

選別される「正常品」について、恒温・恒湿条件：85℃、85%RH下、1000時間放置した後、セラミック基板上の銀メッキ膜と、チップコンデンサーのニッケル／スズメッキ電極層との間の抵抗値（接触抵抗）、ならびに接合部の引っ張り強度（接着強度）を測定する。

【0050】

なお、複数個の試料について、測定された抵抗値の平均値を算定し、「85℃85%RH放置試験」後の接触抵抗、接着強度の評価値とする。

「冷熱サイクル試験（TCT）」

銀メッキを施したセラミック基板上に導電性接着剤（導電性ペースト）を、幅0.9mm、長さ1.5mm、厚さ100μm、メタルマスクを利用して印刷塗布する。導電性ペースト塗布膜上に、ニッケル／スズメッキ3216チップコンデンサー（電極サイズ：幅0.6mm、長さ1.5mm）を載せ、硬化条件：150℃、60分間において導電性接着剤を硬化させ、導電性硬化物による接合部を形成する。

【0051】

接合部形成後、一旦室温において、接合部形成直後の「接触抵抗」を測定し、「異常品」を除き、「正常品」を選別する。

【0052】

選別される「正常品」について、冷却：-40℃、30分間、加熱：125℃、30分間の冷熱サイクルを連続して1000サイクル施した後、セラミック基板上の銀メッキ膜と、チップコンデンサーのニッケル／スズメッキ電極層との間の抵抗値（接触抵抗）、ならびに接合部の引っ張り強度（接着強度）を測定する。

【0053】

なお、複数個の試料について、測定された抵抗値の平均値を算定し、「冷熱サイクル試験（TCT）」後の接触抵抗、接着強度の評価値とする。

なお、上記の試験条件において、接合部形成直後の「接触抵抗」に関しては、10mΩ以下、また、接合部形成直後の「接着強度」は、 $30\text{N}/(20.9\text{mm}^2) = 30\text{N}/1.8\text{mm}^2$ 以上を満足する範囲が、実用上の「良品」に相当する。加えて、各信頼性を評価する試験において、各加速試験処理を施した後に評価される「接触抵抗」ならびに「接着強度」は、前記の範囲内に留まれば、実用上、「十分な信頼性」を有すると判定される。

その他、以下に説明する実施例、比較例において使用する、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、シランカップリング剤、溶剤は、特に融点を記載するものを除き、何れも 25℃において、液状を示す。一方、25℃において、固体を示すものに関しても、調製に際し、他の液体成分と混合する際に、溶解する結果、得られる組成物中に均一混合した状態となっている。

(実施例 1～5)

導電性ペースト中に配合する、導電性媒体用金属粉として、平均粒子径 3 μ m の球状銀粉を用い、表 1 に記載する配合組成の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中に、該球状銀粉を攪拌して、均一に分散した導電性ペーストを調製した。

【0054】

前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中において、

エポキシ樹脂成分に用いる、

ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物として、エピクロン HP-4032D (JER 社製; 1, 6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、エポキシ当量 142)、アントラセン骨格を有する三官能性エポキシ化合物として、THATGE (1, 2, 10-トリヒドロキシアントラセントリグリシジルエーテル、エポキシ当量 142)、その他のエポキシ化合物として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエピコート 828EL (JER 社製; エポキシ当量 187)、あるいは、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂のエピクロン HP-7200 (JER 社製; エポキシ当量 247)、

硬化剤として利用する、環状酸無水物として、

テルペン変性無水マレイン酸であるエピキュアー YH307 (JER 社製; 分子量 235)、またはエピキュアー YH306 (JER 社製; 分子量 234)、

硬化促進剤として利用する、イミダゾール化合物として、

2E4MZ-CN (四国化成製; 1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、分子量 163)、

その他の添加成分として、

密着性付与剤として利用する、シランカップリング剤として、KBE-403 (信越化学製; γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、

さらに、導電性ペーストの粘度調整用の希釈溶剤成分として、

高沸点溶媒のブチルカルビトール アセテート (ジエチレングルコールモノブチルエーテルの酢酸モノエステル; 沸点 245℃)

がそれぞれ、表 1 に記載する質量%で配合され、金属粉に対する分散溶媒を構成している。

なお、実施例 1～5 においては、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物とその他のエポキシ化合物との含有率比は、3:1 であり、一方、エポキシ基 2 個当たり、前記ジカルボン酸由来環状酸無水物 0.9 分子の配合比が選択されている。加えて、エポキシ基 1 モル量当たり、硬化促進剤として、イミダゾール化合物 0.023 モルが添加されている。また、粘度調整用の溶剤成分を除いた、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分 100 質量部当たり、シランカップリング剤は、1.0 質量部の比率で添加されている。

【0055】

【表 1】

表 1

			実施例				
			1	2	3	4	5
配合比率	エポキシ系熱硬化性樹脂成分 (質量部)						
	エポキシ樹脂成分	エピコート 828EL	0.8	1.7		1.0	
		エピクロン HP 4032D	2.4	5.1	2.4	3.0	2.9
		エピクロン HP 7200			1.0		
		THATGE					1.0
		アデカレジ EP R-4023					
		エピコート 630					
	硬化成分	エピキュア YH 307	4.5	9.5		5.8	4.5
		エピキュア YH 306			5.7		
		リカシッド HNA-100					
		Me-THPA					
		Me-HHPA					
		MY-23					
	硬化促進剤	2E4MZ-CN	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
		C ₁₁ -Z-CN					
	密着性付与剤	KBE-402					
		KBE-403	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
	溶剤	ブチルカルビトールアセテート	1.2		0.8	0.4	2.0
	銀粉	(質量部)	90.9	83.3	91.3	89.6	88.2
		(体積含有率: %)	52.3	52.3	53.8	49.3	45.1
樹脂特性	Tg		153	153	141	152	162
	酸無水物吸水率		0.3	0.3	0.3	0.4	0.3
	樹脂硬化物吸水率		0.97	0.97	0.82	0.97	0.80
導電性接着剤の特性	粘度		95	85	120	100	135
	体積抵抗率		42	890	70	51	83
	接触抵抗		5	8	6	5	6
	接着強度		42	43	33	41	45
150℃放置試験 (1000 時間)		接触抵抗	3	7	4	4	5
		接着強度	34	48	33	33	32
85℃85%RH放置試験 (1000 時間)		接触抵抗	5	7	5	6	6
		接着強度	41	45	38	39	40
TC T (1000 サイクル)		接触抵抗	4	7	4	5	6
		接着強度	35	33	32	33	32

(実施例 6)

前記実施例 1 の導電性ペーストに対して、硬化促進剤として、2E4MZ-CN に代えて、C₁₁-Z-CN (四国化成製; 1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、融点約 50℃、分子量 275) を用いて、それ以外は同じ配合条件として、表 2 に示す組成を有する導電性ペーストを調製した。

【0056】

なお、前記実施例 1~5 と同様に、実施例 6 においても、その一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物とその他のエポキシ化合物との含有率比は、3:1 であり、一方、エポキシ基 2 個当たり、前記ジカルボン酸由来環状酸無水物 0.9 分子の配合比が選択されている。加えて、エポキシ基 1 モル量当たり、硬化促進剤のイミダゾール化合物 0.016 モルが添加されている。また、導電性ペーストの粘度調整用の希釈溶剤成分を除いた、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分 100 質量部当たり、シランカップリング剤は、1.0 質量部の比率で添加されている。

(実施例 7)

導電性ペースト中に配合する、導電性媒体用金属粉として、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ の球状銀粉と平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のフレーク形状の銀粉を、質量比率＝球状銀粉 70 % / フレーク状銀粉 30 % で混合するものを用いて、表 2 に記載する配合組成の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中に、該二種の銀粉を三本ロール混練機により混合分散させて、均一分散した導電性ペーストを調製した。

【0057】

なお、前記実施例 1～5 と同様に、この実施例 7 においても、その一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物とその他のエポキシ化合物との含有率比は、3 : 1 であり、一方、エポキシ基 2 個当たり、前記ジカルボン酸由来環状酸無水物 0.9 分子の配合比が選択されている。加えて、エポキシ基 1 モル量当たり、硬化促進剤のイミダゾール化合物 0.023 モルが添加されている。また、導電性ペーストの粘度調整用の希釈溶剤成分を除いた、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分 100 質量部当たり、シランカップリング剤は、1.0 質量部の比率で添加されている。

(実施例 8)

導電性ペースト中に配合する、導電性媒体用金属粉として、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ の球状銀粉と平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の金属亜鉛 (Zn) 粉を、質量比率＝球状銀粉 97 % / Zn 粉 3 % で混合するものを用いて、表 2 に記載する配合組成の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中に、該二種の金属粉を三本ロール混練機により混合分散させて、均一分散した導電性ペーストを調製した。

【0058】

なお、実施例 8 において利用する一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分は、前記実施例 7 において利用している一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分と同一の組成とされている。

(実施例 9)

導電性ペースト中に配合する、導電性媒体用金属粉として、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ の球状銀粉と平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の銅 (Cu) 粉を、質量比率＝球状銀粉 99 % / Cu 粉 1 % で混合するものを用いて、表 2 に記載する配合組成の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中に、該二種の金属粉を三本ロール混練機により混合分散させて、均一分散した導電性ペーストを調製した。

【0059】

なお、実施例 9 において利用する一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分は、前記実施例 7 において利用している一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分と同一の組成とされている。

(実施例 10)

前記実施例 1 の導電性ペーストに対して、硬化剤として、テルペン変性無水マレイン酸であるエピキュアー YH 307 に代えて、水添ナジック酸無水物リカシッド HNA-100 (新日本理化社製；分子量 184) を用いて、それ以外は同じ配合条件として、表 2 に示す組成を有する導電性ペーストを調製した。

【0060】

なお、前記実施例 1～5 と同様に、実施例 10 においても、その一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物とその他のエポキシ化合物との含有率比は、3 : 1 であり、一方、エポキシ基 2 個当たり、前記ジカルボン酸由来環状酸無水物 0.9 分子の配合比が選択されている。加えて、エポキシ基 1 モル量当たり、硬化促進剤のイミダゾール化合物 0.023 モルが添加されている。また、導電性ペーストの粘度調整用の希釈溶剤成分を除いた、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分 100 質量部当たり、シランカップリング剤は、1.2 質量部の比率で添加されている。

【0061】

【表 2】

表 2

			実施例				
			6	7	8	9	10
配合比率	エポキシ系熱硬化性樹脂成分 (質量部)						
	エポキシ樹脂成分	エピコート 828EL	0.8	1.0	1.0	1.0	1.1
		エピクロン HP 4032D	2.4	3.0	3.0	3.0	3.4
		エピクロン HP 7200					
		THATGE					
		アデカレジエ PR-4023					
		エピコート 630					
	硬化剤成分	エピキュア YH307	4.5	5.6	5.6	5.6	
		エピキュア YH306					
		リカシッド HNA-100					5.0
		Me-THPA					
		Me-HHPA					
		MY-23					
	硬化促進剤	2E4MZ-CN		0.1	0.1	0.1	0.1
		C ₁₁ -Z-CN	0.1				
	密着性付与剤	KBE-402					
		KBE-403	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	溶剤	ブチルカルビトールアセテート	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5
	金属粉	(質量部)	90.9	88.6	88.6	88.6	88.7
		(体積含有率: %)	52.3	46.2	46.2	46.2	45.5
樹脂特性	T _g		157	153	153	153	162
	酸無水物吸水率		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	樹脂硬化物吸水率		0.99	0.97	0.97	0.97	0.98
導電性接着剤の特性	粘度		102	103	110	97	95
	体積抵抗率		61	35	55	51	42
	接触抵抗		6	3	6	6	5
	接着強度		38	50	40	45	42
	150℃放置試験 (1000 時間)						
85℃85%RH放置試験 (1000 時間)	接触抵抗		5	4	5	5	3
	接着強度		34	39	33	36	34
TCT (1000 サイクル)	接触抵抗		5	6	6	8	5
	接着強度		32	38	42	34	41
	接触抵抗		5	4	6	6	4
	接着強度		34	36	33	34	35

上述する実施例 1～10 の導電性ペーストに関しては、表 1、表 2 に記載するように、接合部形成直後の「接触抵抗」と「接着強度」に対して、「150℃放置試験」、「85℃85%RH放置試験」、「冷熱サイクル試験 (TCT)」後に測定される「接触抵抗」と「接着強度」の評価結果を対比させると、少なくとも、「接触抵抗」は、10 mΩ 以下、また、「接着強度」は、30 N/1.8mm² 以上を満足する範囲に留まっており、「十分な信頼性」を有すると判定される。実際に、実施例 1～10 においては、利用しているエポキシ系熱硬化性樹脂の「硬化物吸水率」も抑制されたものとなっている。

(比較例 1、2)

導電性ペースト中に配合する、導電性媒体用金属粉として、平均粒子径 3 μm の球状銀粉を用い、表 3 に記載する配合組成の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中に、該球状銀粉を攪拌して、均一に分散した導電性ペーストを調製した。

【0062】

この比較例 1、2 の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中においては、

実施例 1 において、硬化剤として利用する環状酸無水物である、テルペン変性無水マレイン酸であるエピキュアー YH307 に代えて、比較例 1 では、Me-THPA（メチルテトラヒドロ無水フタル酸、分子量 170；リカシッド MT-500、新日本理化社製）、比較例 2 では、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、分子量 164；リカシッド MT-700、新日本理化社製）を用いている。

【0063】

なお、この比較例 1、2 においても、上記実施例 1 と同様に、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物とその他のエポキシ化合物との含有率比は、3：1 であり、エポキシ基 2 個当たり、前記ジカルボン酸由来環状酸無水物 0.9 分子の配合比が選択されている。加えて、エポキシ基 1 モル量当たり、硬化促進剤のイミダゾール化合物 0.023 モルが添加されている。また、導電性ペーストの粘度調整用の希釈溶剤成分を除いた、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分 100 質量部当たり、シランカップリング剤は、1.6 質量部の比率で添加されている。

（比較例 3、4）

導電性ペースト中に配合する、導電性媒体用金属粉として、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ の球状銀粉を用い、表 3 に記載する配合組成の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中に、該球状銀粉を攪拌して、均一に分散した導電性ペーストを調製した。

【0064】

この比較例 3 の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中においては、含有されるエポキシ樹脂成分において、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物とその他のエポキシ化合物との含有率比は、約 1：5 に選択し、

比較例 4 の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中においては、含有されるエポキシ樹脂成分として、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物は配合されてなく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエピコート 828EL とニトリル変性エポキシ樹脂のアデカレジジン EPR-4023（旭電化製；エポキシ当量 220）が配合されている。

【0065】

なお、この比較例 3、4 においても、上記実施例 1 と同様に、エポキシ基 2 個当たり、硬化剤のジカルボン酸由来環状酸無水物 0.9 分子の配合比が選択されている。加えて、エポキシ基 1 モル量当たり、硬化促進剤のイミダゾール化合物 0.027 モルが添加されている。また、導電性ペーストの粘度調整用の希釈溶剤成分を除いた、前記一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分 100 質量部当たり、シランカップリング剤は、1.1 質量部の比率で添加されている。

（比較例 5）

導電性ペースト中に配合する、導電性媒体用金属粉として、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ の球状銀粉を用い、表 3 に記載する配合組成の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中に、該球状銀粉を三本ロール混練機により混合分散させて、均一に分散した導電性ペーストを調製した。

【0066】

この比較例 5 の一液性エポキシ系熱硬化性樹脂成分中においては、エポキシ樹脂成分として、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物は配合されてなく、代わって、3 官能性エポキシ樹脂のエピコート 630（JER 社製；エポキシ当量 98）、

硬化剤として、

環状酸無水物に代えて、アミンアダクト系硬化剤の MY-23（味の素製）、

硬化促進剤の添加は無く、

その他の添加成分として、

密着性付与剤として利用する、シランカップリング剤として、KBE-402（信越化学

製；γ-グリシドキシプロピル-メチル-ジエトキシシラン）、

さらに、導電性ペーストの粘度調整用の希釈溶剤成分として、
ブチルカルビトール アセテート（ジエチレングルコールモノブチルエーテルの酢酸モノ
エステル）

がそれぞれ、表 3 に記載する質量％で配合され、金属粉に対する分散溶媒を構成している。
。

【0067】

【表 3】

表 3

表 3			比較例				
			1	2	3	4	5
配合 比率	エポキシ系熱硬化性樹脂成分（質量部）						
	エポキシ 樹脂成分	エピコート 8 2 8 E L	1.6	1.6	3.8	3.5	
		エピクロン H P 4 0 3 2 D	4.8	4.8	0.7		
		エピクロン H P 7 2 0 0					
		T H A T G E					
		アデカレジジン E P R - 4 0 2 3				1.2	
		エピコート 6 3 0					6.6
	硬化剤成分	エピキュア Y H 3 0 7			5.3	5.1	
		エピキュア Y H 3 0 6					
		リカシッド H N A - 1 0 0					
		M e - T H P A	3.2				
		M e - H H P A		3.2			
		M Y - 2 3					1.6
	硬化促進剤	2 E 4 M Z - C N	0.2	0.2	0.1	0.1	
		C ₁₁ - Z - C N					
	密着性付与剤	K B E - 4 0 2					0.7
		K B E - 4 0 3	0.2	0.2	0.1	0.1	
溶剤	ブチルカルビトールアセテート	0.8	0.8	0.8	0.8	1.6	
銀粉	（質量部）	89.3	89.3	89.3	89.3	89.5	
	（体積含有率：％）	60.8	61.2	61.3	61.5	70.5	
樹脂特性	T g	℃	165	169	94	54	92
	酸無水物吸水率	％	0.6	1.2	0.3	0.3	—
	樹脂硬化物吸水率	％	1.8	2.4	1.4	1.6	4.99
導電性接着剤 の特性	粘度	P a ・ s	78	73	53	89	68
	体積抵抗率	μ Ω ・ c m	90	95	160	780	250
	接触抵抗	m Ω	5	6	6	6	7
	接着強度	N/1.8mm ²	42	40	41	36	38
	150℃放置試験 （1000 時間）	接触抵抗	m Ω	4	5	6	16
85℃85％RH放置 試験（1000 時間）	接着強度	N/1.8mm ²	31	30	19	21	20
	接触抵抗	m Ω	80	340	8	530	25
	接着強度	N/1.8mm ²	22	15	24	9	35
	T C T （1000 サイクル）	接触抵抗	m Ω	7	7	5	6
	接着強度	N/1.8mm ²	27	26	37	36	33

上述する比較例 1～5 の導電性ペーストに関しては、表 3 に記載するように、接合部形成直後の「接触抵抗」と「接着強度」に関しては、何れも、実用上の「良品」と判定される範囲ではあるが、少なくとも、「85℃85%RH 放置試験」後に測定される「接触抵抗」と「接着強度」の評価結果に関しては、「接触抵抗」は、10mΩ 以下、かつ、「接着強度」は、30N/1.8mm² 以上の範囲に留まらないものであり、車載用の電子機器、モジュールの作製に利用する導電性樹脂による接合部形成としては、実用上、「十分な信頼性」を有すると判定することはできない。また、比較例 1～4 において利用されているエポキシ系熱硬化性樹脂の「硬化物吸水率」は、相当に高い水準となっている。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明にかかる導電性接着剤を利用して作製される導電性接合部は、少なくとも150℃の高温環境下における長期信頼性、高温・高湿条件における長期信頼性、ならびに、冷熱温度サイクル環境下における長期信頼性に優れており、例えば、車載用電子機器、モジュールなどを対象とする、電子部品を基板回路上などへ表面実装する手段、あるいは、電子部品自体を作製する際において、少なくとも、180℃を超えない低い温度条件で導電性接合形成が可能であり、ハンダ接合の代替用導電性接着剤として利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 車載用の電子部品の表面実装、電子部品自体の作製における導電性接合形成手段として、ハンダ接合の代替として利用可能な導電性接着剤の提供。

【解決手段】 必須成分として、多環式芳香環骨格を有するエポキシ化合物を主成分とするエポキシ樹脂成分と、その硬化剤成分として、環状酸無水物を含み、さらに、密着性付与剤として、カップリング剤を添加してなる組成を有する一液性エポキシ系熱硬化性樹脂のバインダー樹脂成分中に、導電性媒体の銀粉等を分散してなる導電性接着剤。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 3 6 2 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 3 3 8 6 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 3 日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4
氏 名	ハリマ化成株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 3 6 2 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地

氏 名

株式会社デンソー